

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8740

(P2002-8740A)

(43)公開日 平成14年 1 月11日 (2002. 1. 11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-188300(P2000-188300)

(22)出願日 平成12年 6 月22日 (2000. 6. 22)

(71)出願人 000004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番 1 号

(72)発明者 村松 慶一

静岡県浜松市中沢町10番 1 号 ヤマハ株式  
会社内

(72)発明者 金子 正治

静岡県浜松市蛸塚 4 丁目21番 5 号

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外 1 名)

最終頁に続く

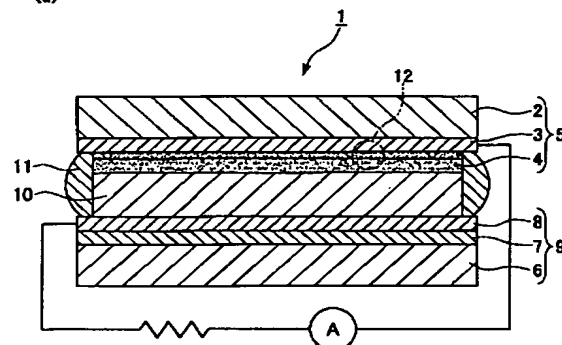
(54)【発明の名称】 色素増感型光電池およびその製造方法

(57)【要約】

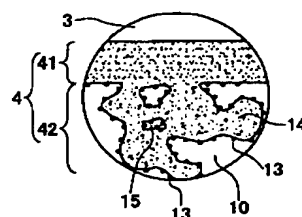
【課題】 金属酸化物層の支持体への密着性を向上させた色素増感型光電池と、塗布、焼成工程を簡略化した色素増感型光電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板 2 上に導電体層 3 と、金属酸化物層 4 とを順次形成し、該金属酸化物層 4 に、金属錯体と色素からなる増感色素 1 3 を吸着させてなる光電極 5 と、基板 6 上に導電体層 7 と、金属膜からなる反射層 8 とを順次形成してなる対向電極 9 を、互いの成膜面を対向させて、間に電解質溶液 1 0 を封入した構成の色素増感型光電池 1 において、前記金属酸化物層 4 が、緻密な構造を有する第 1 の金属酸化物層 4 1 と、多孔質構造を有する第 2 の金属酸化物層 4 2 とからなる 2 層構造であることを特徴とする色素増感型光電池、およびその製造方法。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に導電体層と、金属酸化物層とを順次形成し、該金属酸化物層に、金属錯体と色素からなる増感色素を吸着させてなる光電極と、基板上に導電体層と、金属膜からなる反射層とを順次形成してなる対向電極を、互いの成膜面を対向させて、間に電解質溶液を封入した構成を備える色素増感型光電池であって、前記金属酸化物層が、第 1 の金属酸化物層と、多孔質構造を有する第 2 の金属酸化物層とからなる 2 層構造であることを特徴とする色素増感型光電池。

【請求項 2】 予め加熱された第 1 の基板上に、スプレー熱分解装置により導電体層を形成する工程と、該導電体層上にスプレー熱分解装置により金属酸化物ゾル溶液を吹き付けて金属酸化物層を形成する工程と、該金属酸化物層を増感色素の溶液中で貫流させて、該金属酸化物層の表面域に増感色素を吸着させる工程と、導電体層を有する第 2 の基板上に金属膜からなる反射層を形成する工程と、前記第 1 の基板と、第 2 の基板を、互いの成膜面を対向させて、間に電解質溶液を封入する工程とからなる色素増感型光電池の製造方法であって、前記金属酸化物層を形成する工程が、スプレー熱分解装置により有機化合物を含まない金属酸化物ゾル溶液を該基板上に吹き付けて第 1 の金属酸化物層を形成する工程と、第 1 の金属酸化物層上に、有機化合物を含む金属酸化物ゾル溶液をスプレー熱分解装置により吹き付けて多孔質構造を有する金属酸化物層を形成する工程を順次行う工程であることを特徴とする色素増感型光電池の製造方法。

【請求項 3】 前記請求項 1 または 2 に記載の色素増感型光電池、またはその製造方法であって、前記金属酸化物層に金属酸化物前駆体を含浸させて、焼結する工程を含むことを特徴とする色素増感型光電池の製造方法。

【請求項 4】 前記請求項 2 または 3 に記載の色素増感型光電池の製造方法であって、前記多孔質構造を有する第 2 の金属酸化物層を形成する工程が、スプレー熱分解装置により、有機化合物を含有する金属酸化物ゾル溶液を、前記第 1 の金属酸化物層上に吹き付け、基板の加熱により焼成して金属酸化物層を形成すると同時に、ゾル溶液中の有機化合物を熱分解して、金属酸化物層の内部に空隙を形成する工程であることを特徴とする色素増感型光電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電池に関するものであり、特に、酸化チタンの光触媒活性を利用した色素増感型光電池と、その製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】地球上の化石資源エネルギーの枯渇、地球温暖化等の環境問題から、新エネルギー（代替エネル

ギー）の開発は必須である。その中で、光電池エネルギーは非常に有力視されているエネルギーの一つであるが、シリコン単結晶系、多結晶系、アモルファス系等の光電池において用いられるシリコン半導体は、光電池の光電変換効率を上げるために、非常に高い純度と規則性が要求される。その上、シリコン半導体及び光電池を製造するには多大のエネルギーを必要とし、製造コストが高くなる。また、このようなシリコン半導体を用いた光電池は、非直射日光又は曇天の条件下で急激に光電変換効率が低下する。

【0003】そこで、水溶液中の酸化チタン電極に光を照射すると、対向電極である白金電極との間に光電流が流れる現象を利用した光電気化学的エネルギー変換装置が、安価に供給できる光電池として期待されている。この酸化チタンを用いた光電気化学的エネルギー変換装置においては、酸化チタンのバンドギャップが 3.0 eV と大きいために太陽光とのマッチングが悪く、効率が低いという問題があった。このエネルギー変換装置における効率を高めるために、酸化チタン表面に有機色素を吸着させて増感させる技術が検討されているが、この増感技術においては、有機色素が吸着された酸化チタンの表面のみが増感に寄与するため、大きな比表面積を有する酸化チタン膜を作製する必要がある。

【0004】そこで、特開平 8-099041 号公報では、チタンアルコキシドを原料として、等モルから 2 倍モル程度の水を加えて加熱し、部分的にチタンアルコキシドが加水分解した透明ゾルを作製して、それにポリエチレングリコール（以下、PEG と称す）等を混合して焼成することで、表面に細孔を有する酸化チタン薄膜を形成する方法が提案されている。この方法では、細孔以外の部分は緻密な膜となるため、色素の吸着量が少なくなってしまうほか、一回で塗布できる膜厚が 0.05  $\mu$ m 以下と薄く、色素の十分な吸着量を確保するためには、塗布、焼成行程を数多く繰り返すことが必要であり、製造工程が煩雑化し、製造に時間がかかる、あるいは製造コストが大きくなるといった問題がある。

【0005】上記の課題を解決するために、特開平 11-144772 号公報に記載の発明では、金属酸化物前駆体を含むゲル中で、前記金属酸化物前駆体を加水分解および脱水縮合して金属酸化物微粒子を析出させ、再びこれをゾル化し、該ゾルを支持体に塗布および焼成する製造方法が提案されている。上記製造方法によれば、孔径の大なる細孔と、孔径の小なる細孔とを有する金属酸化物多孔質体からなる光電極を製造することができるため、増感色素を十分に吸着することができる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 11-144772 号公報に記載の方法では、支持体上に前記ゾル溶液をディップコート法、スピンコート法、ドクターブレード法等により塗布した後、400℃程度

10

20

30

40

50

の高温で焼成し、さらに所望の膜厚が得られるまで、前記塗布および焼成の工程を繰り返し行うという作業が必要である。そのために、

(1) 前記ゾル溶液の塗布方法としてディップコート法、スピンコート法、ドクターブレード法等を用いるため、塗布工程 1 回当たりの塗布膜厚が非常に薄いため、所望の膜厚を得るまでの、塗布工程と焼成工程の繰り返し回数が多くなり、時間がかかってしまう。また、上記塗布方法を用いて 1 度に厚い膜を形成しようとする、成膜時の収縮による微細な割れが生じてしまい、支持体

への密着力、あるいは膜中の粒子間の結合力が低下して、剥離しやすくなる。

(2) 前記ゾル溶液の塗布と焼成を別々の工程とし、塗布を行うごとに焼成を行い、さらに所望の膜厚となるまで塗布／焼成を繰り返し行う必要があるため、工程が煩雑化する。といった問題点があった。

【0007】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、金属酸化物層の支持体への密着性を向上させた色素増感型光電池と、塗布、焼成工程を簡略化した色素増感型光電池の製造方法を提供することを

目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項 1 に記載の発明は、基板上に導電体層と、金属酸化物層とを順次形成し、該金属酸化物層に、金属錯体と色素からなる増感色素を吸着させてなる光電極と、基板上に導電体層と、金属膜からなる反射層とを順次形成してなる対向電極を、互いの成膜面を対向させて、間に電解質溶液を封入した構成を備える色素増感型光電池であって、前記金属酸化物層が、緻密な構造を有する第 1 の金属酸化物層と、多孔質構造を有する第 2 の金属酸化物層とからなる 2 層構造であることを特徴とする色素増感型光電池を上記課題の解決方法とした。

【0009】また、請求項 2 に記載の発明は、予め加熱された第 1 の基板上に、該第 1 の基板を加熱しながら、スプレー熱分解装置により導電体層を形成する工程と、該導電体層上にスプレー熱分解装置により金属酸化物ゾル溶液を吹き付けて金属酸化物層を形成する工程と、該金属酸化物層を増感色素の溶液中で貫流させて、該金属酸化物層の表面域に増感色素を吸着させる工程と、導電体層を有する第 2 の基板上に金属膜からなる反射層を形成する工程と、前記第 1 の基板と、第 2 の基板を、互いの成膜面を対向させて、間に電解質溶液を封入する工程とからなる色素増感型光電池の製造方法であって、前記金属酸化物層を形成する工程が、前記第 1 の基板を加熱しながら、スプレー熱分解装置により有機化合物を含まない金属酸化物ゾル溶液を該基板上に吹き付けて緻密な構造を有する第 1 の金属酸化物層を形成する工程と、第 1 の金属酸化物層上に、有機化合物を含む金属酸化物ゾル溶液をスプレー熱分解装置により吹き付けて多孔質構

造を有する金属酸化物層を形成する工程を順次行う工程であることを特徴とする色素増感型光電池の製造方法を上記課題の解決方法とした。

【0010】また、請求項 3 に記載の発明は、前記請求項 1 または 2 に記載の色素増感型光電池、またはその製造方法であって、前記金属酸化物層に金属酸化物前駆体を含浸させて、焼結する工程を含むことを特徴とする色素増感型光電池、またはその製造方法を上記課題の解決方法とした。

【0011】また、請求項 4 に記載の発明は、前記請求項 2 または 3 に記載の色素増感型光電池の製造方法であって、前記多孔質構造を有する第 2 の金属酸化物層を形成する工程が、スプレー熱分解装置により、有機化合物を含有する金属酸化物ゾル溶液を、前記第 1 の金属酸化物層上に吹き付け、基板の加熱により焼成して金属酸化物層を形成すると同時に、ゾル溶液中の有機化合物を熱分解して、金属酸化物層の内部に空隙を形成する工程であることを特徴とする色素増感型光電池の製造方法を上記課題の解決方法とした。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0013】(構成) 図 1 (a) は、本発明の色素増感型光電池の一実施形態の部分断面構造を模式的に示した断面図である。図 1 (a) において、色素増感型光電池 1 は、基板 2 上に、導電体層 3 と、金属酸化物層 4 を順次積層形成した光電極 5 と、基板 6 上に、導電体層 7 と、反射層 8 を順次積層形成した対向電極 9 を、それぞれの導電体層 3、7 を内側にして対向させ、その間に電解質溶液 10 をシール材 11 で封入した構成である。また、導電体層 3、7 には外部の回路へ電力を供給するためのリード線が接続されている。

【0014】図 1 (b) は、図 1 (a) に符号 12 で示される、金属酸化物層 4 の一部分を拡大し、模式的に示した部分断面図である。図 1 (b) に示すように、金属酸化物層 4 は、緻密な構造を有する第 1 の金属酸化物層 41 と、多くの空隙 15 を有する多孔質構造の第 2 の金属酸化物層 42 とからなる 2 層構造である。上記第 2 の金属酸化物層 42 を構成する金属酸化物粒子 14 の表面には、増感色素 13 が吸着されており、金属酸化物粒子 14 の粒子間の空隙 15 には電解質溶液 10 が充填されている。

【0015】なお、図 1 (a) に示す色素増感型光電池 1 は、基板 2 側を光の入射面とし、光を照射された金属酸化物層 4 の表面に吸着された増感色素 13 が励起される。この励起によって発生した電子が、金属酸化物層 4、導電体層 3 を経由して、リード線を通して、外部の回路へ送り出され、対向電極 9 の導電体層 7 へ移動する。そして、導電体層 7 から反射層 8 へ達した電子は、

電解質溶液 10 の酸化還元系を還元する。

【0016】一方、金属酸化物層 4 に電子を注入した後の増感色素 13 は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質溶液 10 の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして電子が流れ、光電池として作用する

【0017】上記基板 2 は、光電池として用いた場合に光の入射する側に位置するため、光を十分に透過させることができる、ソーダライムガラスなどの透明なガラス板が使用される。なお、光の入射側でない対向電極 9 の

基板 6 は、必ずしも光を透過させる必要がないので、不透明なガラス板、セラミック板などを使用してもよい。  
【0018】上記導電体層 3 は、光の入射側に位置するため、光を透過する透明導電膜が使用される。このような透明導電膜としては、主に、酸化錫 (TCO)、フッ素をドーピングした酸化錫 (FTO)、酸化インジウム (ICO)、フッ素をドーピングした酸化錫 (TCO)、酸化錫をドーピングした酸化インジウム (ITO)、アンチモンをドーピングした酸化錫 (ATO)、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛 (AZO) などが使用される。なお、対向電極 9 の導電体層 7 は、上記の透明導電膜を用いることもできるが、必ずしも光を透過させる必要はないので、不透明な導電層や導電金属板を使用してもよい。

【0019】対向電極 9 の反射層 8 は、良好な反射性を有し、また電解質溶液 10 と接触するため耐蝕性を有する金属膜を使用することが好ましい。このような反射性の金属膜としては、白金、金、銀、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タンタル、タングステンなどの耐蝕性の金属、あるいは、パラジウム (80 重量%) - 白金 (20 重量%)、チタン (50 重量%) - ジルコニウム (50 重量%)、白金 (50 重量%) - 金 (40 重量%) - パラジウム (10 重量%) などの耐蝕性の合金を挙げることができる。この中でも、白金、金及び銀が好ましく、特に白金は、導電性、反射性及び耐蝕性に優れ、かつこれと接する電解質溶液の電子移動仲介物質の還元速度を増大させる電極触媒としても作用するので、好適に使用される。

【0020】また、金属酸化物層 4 には、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどの金属酸化物が使用される。この中でも、特に、半導体特性、耐食性、安定性の点で優れた特性を有する酸化チタンが好適である。また、上記第 1 の金属酸化物層 41 と、第 2 の金属酸化物層 42 は、同一の金属酸化物であってもよいし、別々の金属酸化物であってもよい。

【0021】上記の金属酸化物を形成するためには、上記金属酸化物からなる半導体層を形成し得る半導体のコロイドや微粒子、例えば酸化チタンのような金属酸化物のコロイドや微粒子を分散させたゾル溶液やスラリーを

用いる方法が好適である。このようなゾル溶液は、金属酸化物前駆体をエタノール、メタノールなどのアルコール溶媒中で加水分解したもの、あるいは、前記加水分解を完全には行わずにゲル化し、ゲル中で加水分解させて金属酸化物の微粒子を析出させたものが使用できる。

【0022】上記金属酸化物のゾル溶液を用いると、緻密な構造を有する金属酸化物層が形成される。この金属酸化物層は、金属酸化物微粒子が結合、あるいは焼結されて形成されているため、その内部に細孔を有する構造であるが、その細孔の孔径は、金属酸化物層を構成する微粒子の粒径よりも小さなものである。このように緻密な構造を有する金属酸化物層は、支持体との密着性が良い、高強度である、導電性が良い等の特性を有する。すなわち、上記ゾル溶液は、図 1 (b) に示す緻密な構造を有する第 1 の金属酸化物層 41 の形成に、好適に用いられる。

【0023】また、上記ゾル溶液にポリエチレングリコールや、ポリエチレンオキサ이드などの有機化合物を混合したものをを用いると、塗布された時にはゾル溶液中に取り込まれていた有機化合物が、焼成されることにより熱分解されて消失し、金属酸化物層に比較的大きな空隙が形成される。すなわち、上記有機化合物を添加したゾル溶液は、多孔質で、比表面積の大きい金属酸化物層の形成に好適であるので、図 1 (b) に示す多孔質構造を有する第 2 の金属酸化物層 42 を形成するために好適に用いられる。

【0024】上記構成の金属酸化物層 4 の厚さは、第 1 の金属酸化物層 41 においては、0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  であり、第 2 の金属酸化物層 42 においては、1 ~ 80  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 5 ~ 50  $\mu\text{m}$  である。これは、第 1 の金属酸化物層 41 においては、0.5  $\mu\text{m}$  よりも薄いと、導電体層 3 との密着性が低下し、20  $\mu\text{m}$  よりも厚いと金属酸化物層 4 全体としての比表面積が小さくなってしまふからである。また、第 2 の金属酸化物層 42 においては、1  $\mu\text{m}$  よりも薄いと、比表面積が小さくなってしまふために増感色素の吸着量が少なくなり、80  $\mu\text{m}$  よりも厚い場合には、増感色素が吸着しない部分の割合が増加して無駄が多くなるからである。

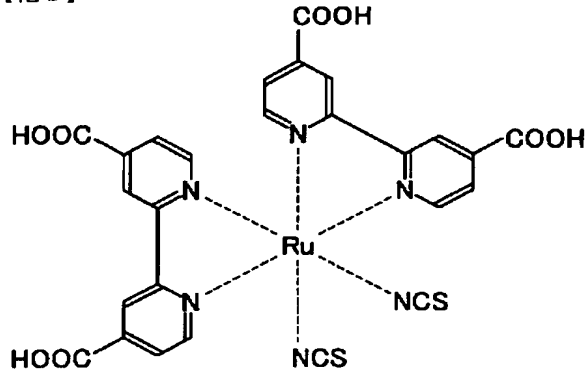
【0025】そして、上記金属酸化物層 4 の表面域には、入射する光 (例えば太陽光) への感度を向上させるために、図 1 (b) に示すように増感色素 13 が電荷キャリアーとして吸着されている。このような増感色素 13 としては、可視光領域又は/及び赤外光領域に吸収を持つもので、金属錯体と有機色素が使用される。

【0026】上記増感効果を有する金属錯体としては、ルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛などの金属錯体、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル誘導体、ヘミンなどが挙げられる。この中でも、ルテニウム錯体が増感効果、耐久

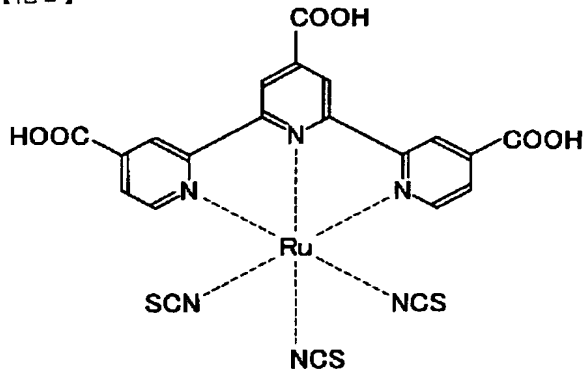
性の点で優れた特性を示す。特に、以下の化学式で示されるルテニウムビピリジル錯体、ルテニウムターピジリン錯体を使用することが好ましい。

【0027】

【化1】



【化2】



【0028】ルテニウム錯体の他の例としては、 $RuL_2(CN)_2$ 、 $RuL_2(H_2O)_2$ 及び $RuL_3(CN)$ などが挙げられる。(Lは、2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレートなどである。)

【0029】また、有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素などが挙げられる。特に、分子中のカルボキシル基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を有するものは、良好な吸着が行われるので好ましい。

【0030】また、電解質溶液10には、特に限定されないが、 $I^-/I_3^-$ 、 $Br^-/Br_3^-$ 、キノン/ハイドロキノン等の酸化還元系(レドックス対)を含む溶液や遷移金属錯体溶液が挙げられる。具体的に述べるならば、 $I^-/I_3^-$ の場合、ヨウ素とヨウ素のアンモニウム塩とを、アセトニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エタノールなどの溶媒に溶解させた溶液が挙げられる。

【0031】(色素増感型光電池の製造方法)次に、上記の構成の色素増感型光電池の製造方法について説明する。図2は、本発明の色素増感型光電池の製造工程を示す断面構成図である。また、図3は、本発明の色素増感

型光電池の製造に用いられるスプレー熱分解装置30の構成を模式的に示した構成図である。

【0032】まず、図3に示すスプレー熱分解装置30の構成と動作を説明する。図3に示すスプレー熱分解装置30は、基板ホルダ32と、該基板ホルダ32の下に設けられた加熱ヒータ31と、基板ホルダ32の上方に設けられたノズル部34と、該ノズル部34にレギュレータ35を介して接続されたスプレー液供給部39と、ノズル部34にレギュレータ37を介して接続された加圧源38とから概略構成されている。

【0033】図3に示す加熱ヒータ31は、基板ホルダ32と、該基板ホルダ上に固定された基板33を所定の温度にて加熱する。また、スプレー液供給部39に充填されたスプレー液36は、レギュレータ35によりその流量を調節されてノズル部34に供給され、それと同時にレギュレータ37により流量を調節された圧縮空気が加圧源38からノズル部34に供給されて、圧縮空気に加圧されたスプレー液36が、ノズル部34先端から、加熱ヒータにより加熱されている基板33上に噴霧されて、基板33上に堆積する。以上の動作によりスプレー熱分解装置30は、スプレー液36を基板33上に堆積させる。

【0034】次に、本発明の色素増感型光電池の製造方法を図2(a)～図2(f)を参照しながら説明する。まず、図2(a)に示すように、ソーダライムガラスなどからなる基板21上に、透明導電膜を形成しうる原料を溶媒と混合した原料溶液を、図3に示すスプレー熱分解装置30により噴霧、焼成する工程を繰り返して、所望の膜厚の導電体層22を形成する。なお、スプレー熱分解装置により噴霧された上記原料溶液は、基板21上に堆積して、基板21からの熱により焼成され、導電体層22を形成する。

【0035】上記原料溶液は、例えばFTO膜を形成する場合であれば、ジブチル-錫-アセテート1～3重量%を、エタノールと混合し、フッ化アンモニウム( $NH_4F$ )をフッ素添加量にして150～300原子%添加した溶液が使用できる。また、スプレー熱分解装置30のパラメータは、基板温度400～600℃、スプレー塗出量0.1～2.0ml/sec、スプレー時間0.1～0.5sec、ノズル部-基板間距離100mm～400mmであれば問題ないが、基板温度については、450～600℃であることがより好ましい。なお、スプレー熱分解装置30による原料溶液の基板上への噴霧は、所望の膜厚の透明導電膜が得られるまで繰り返し行なうが、基板上に堆積した原料溶液により基板温度が低下するため、スプレー塗出量は、1回の噴霧後の基板温度の低下が10℃以下になるようにし、また、基板温度を保つために、1回の噴霧ごとに間隔をあけることが好ましい。

【0036】次に、スプレー熱分解装置30のスプレー

液供給部 39 を、スプレー液 36 として金属酸化物のゾル溶液が充填された、別のスプレー液供給部 39 と交換し、図 2 (b) に示すように、導電体層 22 上に、スプレー熱分解装置 30 によりゾル溶液を噴霧、焼成する工程を繰り返して行なって、所望の膜厚の第 1 の金属酸化物層 23 を形成する。なお、前記噴霧されたゾル溶液は、基板 21 の導電体層 22 上に堆積し、基板 21 からの加熱により、ゾル溶液中の金属酸化物微粒子が結合、あるいは焼結されて、第 1 の金属酸化物層 23 を形成する。

【0037】この第 1 の金属酸化物層 23 は、金属酸化物微粒子が緻密に結合した構造を有しており、その内部には細孔を有するものの、その孔径は第 1 の金属酸化物層 23 を構成する金属酸化物微粒子の孔径よりも小さいものである。また、この第 1 の金属酸化物層 23 は、その緻密な構造により、導電体層 22 との密着性が良好であり、強度、導電性においても優れた特性を有する。

【0038】図 2 (a) に示す工程から、図 2 (b) に示す工程へ移行する際には、基板 33 は、スプレー熱分解装置 30 の基板ホルダ 32 上に保持したままでよく、スプレー液供給部 39 をゾル溶液が充填されたものに交換するのみでよい。また、基板温度、およびノズル部 34 と基板 33 との距離は、目的とする金属酸化物の形成に最適な条件に変更しておく。

【0039】上記ゾル溶液は、金属酸化物前駆体を溶媒に加えて、加水分解させたものを用いることができる。金属酸化物前駆体としては、金属ハロゲン化物、金属錯化合物、金属アルコキシドなどが挙げられ、溶媒としては、エタノール、メタノールなどのアルコール溶媒が挙げられる。また、加水分解反応を促進するための触媒として、塩酸、硝酸、酢酸などを加えてもよい。例えば酸化チタン層を形成する場合であれば、四塩化チタンをエタノールに混合し、触媒として硝酸を加え、加水分解させたゾル溶液を用いることができる。

【0040】上記ゾル溶液に含まれる金属酸化物微粒子の粒径は、30 nm 以下であることが好ましい。これは、粒径が 30 nm より大きい場合には、金属酸化物層の比表面積が小さくなるからである。

【0041】また、スプレー熱分解装置 30 のパラメータは、基板温度 150～600℃、スプレー塗出量 0.1～1.0 ml/sec、スプレー時間 0.1～0.5 sec、ノズル部 - 基板間距離 100 mm～400 mm であれば問題ないが、スプレー塗出量は、0.1～0.5 ml/sec であることがより好ましい。なお、導電体層 22 上に堆積したゾル溶液により基板温度が低下するため、スプレー塗出量は、1 回の噴霧後の基板温度の低下が 10℃以下になるようにし、また、基板温度を保つために、1 回の噴霧ごとに間隔をあけることが好ましいのは勿論である。

【0042】次に、スプレー液供給部 39 を第 2 の金属酸化物層 24 を形成するためのゾル溶液を充填した別の

スプレー液供給部 39 と交換し、図 2 (c) に示すように、第 1 の金属酸化物層 23 の上に、第 2 の金属酸化物層 24 を、スプレー熱分解装置によるゾル溶液の噴霧を繰り返して形成する。この場合も、第 1 の金属酸化物層 23 上に堆積したゾル溶液は、加熱により焼成されて、第 2 の金属酸化物層 24 を形成する。

【0043】上記第 2 の金属酸化物層 24 を形成するために用いるゾル溶液は、金属酸化物前駆体を溶媒に加えて、加水分解したもの、有機化合物を添加したものをを用いる。金属酸化物前駆体、溶媒として用いることができるものは、上記第 1 の金属酸化物層 23 を形成するために用いるものと同様である。有機化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドなどの有機化合物を用いることができ、その分子量を適切に選択することにより、第 2 の金属酸化物層 24 の比表面積を最大にすることができる。

【0044】スプレー熱分解装置 30 によって第 1 の金属酸化物層 23 上に堆積されたゾル溶液に含まれる金属酸化物微粒子は、先に記載のように、加熱により結合、あるいは焼結されて第 2 の金属酸化物層 24 が形成されるが、同時にゾル溶液中の有機化合物が加熱により熱分解されて消失するために、第 2 の金属酸化物層 24 内部に、空隙が形成されるので、多孔質で、大きな比表面積を有する構造となる。第 2 の金属酸化物層 24 は、上記のように大比表面積を有するため、後述する増感色素 13 を吸着させる工程において、より多くの増感色素をその表面に吸着、担持することができる。

【0045】また、スプレー熱分解装置 30 のパラメータは、上記第 1 の金属酸化物層 23 を形成する工程と同一の条件であっても構わないが、形成する金属酸化物の種類によっては、適宜変更することが好ましい。なお、第 1 の金属酸化物層 23 上に堆積したゾル溶液により基板温度が低下するため、スプレー塗出量は、1 回の噴霧後の基板温度の低下が 10℃以下になるようにすることと、基板温度を保つために、1 回の噴霧ごとに間隔をあけることが好ましいのは勿論である。

【0046】また、上記と同様、図 2 (b) に示す工程から図 2 (c) に示す工程に移行する際には、基板 21 は、基板ホルダに保持したままで良く、スプレー液供給部 39 を交換するのみで良い。

【0047】以上により、各層が形成された基板 21 に、金属酸化物前駆体を含浸して、再焼結する。このときの焼結温度は、400～600℃であることが好ましい。これにより、第 1 の金属酸化物層 23 と、第 2 の金属酸化物層 24 を構成する金属酸化物微粒子の間に金属酸化物が析出し、金属酸化物微粒子どうしの結合を強化するために、特に、第 2 の金属酸化物層 24 の強度を向上させることができる。

【0048】次に、第 2 の金属酸化物層 24 の表面域に、増感色素を吸着させる。この吸着方法は、公知の方

法が採用される。例えば、先に記載の増感色素をエタノール、トルエン、ジメチルホルムアミド等の溶媒に溶解し、この溶液中で金属酸化物層 4 が形成された基板 2 を、溶剤の沸点で加熱還流して吸着させる。または、上記増感色素溶液を上記金属酸化物層 4 の上に塗布し乾燥させることにより、増感色素を吸着させることもできる。

【0049】次に、図 2 (d) に示すように、前記基板 21 とは別の、ガラスなどからなる基板 25 を用意し、その上に導電体層 26 を形成する。この導電体層 26 の形成方法は、先に記載の導電体層 22 の形成方法と同様であるので、その説明は省略する。

【0050】次に、図 2 (e) に示すように、導電体層 23 上に、白金などの金属膜をスパッタリング法などにより成膜して、反射層 27 を形成する。この反射層 27 の形成には、スパッタリング法のほか、蒸着法、CVD 法などの公知の成膜法を用いることができる。

【0051】次に、図 2 (f) に示すように、基板 21 と基板 25 を、第 2 の金属酸化物層 24 と反射層 27 を内側にしてお互いに向かい合わせ、間に電解質溶液 28 を注入し、シール材 29 で封入して、色素増感型光電池を得る。

【0052】(作用) 本発明の色素増感型光電池 1 は、金属酸化物層 4 が、第 1 の金属酸化物層 41 と、第 2 の金属酸化物層 42 とからなる 2 層構造を有しているため、第 1 の金属酸化物層 41 が緻密な構造を有していることにより、導電体層 3 との密着性、および素子化時の加工性が良好であり、また、第 2 の金属酸化物層 42 が大比表面積を有していることにより、より多くの増感色素を吸着させることができる。そのために、本発明の色素増感型光電池 1 は、耐久性と、エネルギー変換効率の両方において、優れた特性を示す。

【0053】また、本発明の色素増感型光電池の製造方法によれば、スプレー熱分解装置 30 を用いてゾル溶液を導電体層 22 上に塗布し、同時に基板を加熱して焼成を行なうことで、金属酸化物層 23、24 の形成を行なうため、ゾル溶液の塗布工程と、焼成工程を簡略化することができる。

【0054】さらに、スプレー熱分解装置 30 を用いて、導電体層 22、および金属酸化物層 23、24 の形成までの工程を、図 3 に示すスプレー液供給部 39 の交換のみで連続して行なうことが可能であるため、本発明の色素増感型光電池 1 のように 2 層構造の金属酸化物層 4 を有する場合でも、容易に適用することが可能であり、また、工程の移行に要する時間を大幅に短縮することができる。

【0055】加えて、金属酸化物層 23、24 に、金属酸化物前駆体を含浸して焼結することにより、金属酸化物層 23、24 を構成する金属酸化物微粒子の結合を強化することができるため、素子化時の割れ、金属酸化物微粒子の脱落などを防止することができるので、特に、

第 2 の金属酸化物層 24 の加工性を向上させることができる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例 1) まず、ジブチル-錫-ジアセテートを無水エタノールと混合して 3 重量%の溶液としたものに、フッ素添加量にして 160 原子%となるようにフッ化アンモニウムを添加し、原料溶液を作製した。この原料溶液をスプレー熱分解装置のスプレー液供給部に充填し、550℃に加熱されたソーダライムガラス基板の片面に噴霧、焼成して 2 μm の厚さの FTO 膜を形成した。このときのスプレー熱分解装置のパラメータは、スプレー塗出量 1.25 ml/sec、スプレー時間 0.5 sec、スプレー回数 70 回、焼成温度 550℃、ノズル部-基板間隔 300 mm、であった。この FTO 膜が形成された基板を基板 A とし、光電極の作製に使用する。

【0057】さらに、別のソーダライムガラス基板に、上記と同一条件にて 2 μm の厚さの FTO 膜を形成した。この基板を基板 B として、後に述べる対向電極の作製に使用する。

【0058】次に、粒径 20 nm の酸化チタン微粒子の 1 重量%溶液である酸化チタンゾル (石原産業製 STS-21) に、水とエタノールを 1:2 の割合で混合したものを加えて、混合、攪拌し、スプレー液として用いるための第 1 のゾル溶液を作製した。

【0059】この第 1 のゾル溶液を、スプレー熱分解装置のスプレー液供給部に充填し、200℃に加熱された上記基板 A の FTO 膜上に、スプレー熱分解装置により噴霧、焼成して、緻密に焼結された 10 μm の厚さの第 1 の酸化チタン層を形成した。このときのスプレー熱分解装置のパラメータは、スプレー塗出量 0.5 ml/sec、スプレー時間 0.5 sec、スプレー回数 100 回、焼成温度 200℃、ノズル部-基板間隔 300 mm であった。

【0060】次に、上記第 1 のゾル溶液に、分子量 20000 のポリエチレングリコールを 33 重量%加えて混合、攪拌し、第 2 のゾル溶液を作製した。

【0061】この第 2 のゾル溶液を、スプレー熱分解装置のスプレー液供給部に充填し、500℃に加熱された上記第 1 の酸化チタン層が形成された基板 A 上に、スプレー熱分解装置により噴霧、焼成して、多孔質で 40 μm の厚さの第 2 の酸化チタン層を形成した。このときのスプレー熱分解装置のパラメータは、スプレー塗出量 0.5 ml/sec、スプレー時間 0.5 sec、スプレー回数 400 回、焼成温度 500℃、ノズル-基板間隔 300 mm であった。

【0062】次に、増感色素を吸着させる前に、上記第 1、第 2 の酸化チタン層を形成した基板 A を、2 mol

の四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) の水溶液に浸し、一昼夜放置した後、空气中で  $450^\circ\text{C}$  の温度で、30 分間加熱処理した。

【0063】この第 1、第 2 の酸化チタン層を形成した基板 A を、ルテニウムビピリジル錯体からなる増感色素のエタノール溶液中で還流させた後、取り出し、空气中で乾燥して、第 2 の酸化チタン層の表面域に、増感色素を吸着させた。以上の工程により、実施例 1 の光電極を得た。

【0064】この光電極を SEM 観察した結果を図 4～6 に示す。図 4 は、本実施例の光電極の断面 SEM 写真であり、図 5、図 6 は、それぞれ、第 1 の酸化チタン層の平面 SEM 写真、第 2 の酸化チタン層の平面 SEM 写真である。図 4 には、基板 51 上に、FTO 膜 52、第 1 の酸化チタン層 53、第 2 の酸化チタン層 54 が順次積層形成されている様子が示されている。図 4 および図 5 に示すように、第 1 の酸化チタン層 53 は、緻密に焼結された層であり、これらの SEM 写真からは、細孔は確認できない。また、第 1 の酸化チタン層 53 と FTO 膜 52 は、隙間なく密着していることがわかる。図 4 および図 6 に示すように、第 2 の酸化チタン層 54 は、多孔質であり、大小の細孔が形成されていることがこれらの SEM 写真から確認できる。

【0065】次に、上記で用意した、FTO 膜が形成された基板 B の FTO 膜上に、スパッタリング法により白金膜を形成して、対向電極を作製した。

【0066】次に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド [ $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NI}$ ] とヨウ素とを混合したものを、アセトニトリル：酸化エチレン = 1 : 4 (体積比) の混合溶媒に溶解して、電解質溶液を作製した。

【0067】上記にて作製された光電極と対向電極を、その製膜面を内側にして対向させて、周囲にエポキシ系接着剤を塗布し、上記電解質溶液を間に流し込んで封入した。さらに、光電極と対向電極の導電体層にリード線を接続して、実施例 1 の色素増感型光電池を得た。

【0068】この色素増感型光電池の導電体層から導出されたリード線を並列に接続し、この光電池用いて、光電極側からソーラシミュレーター ( $\text{AM}1.5, 96 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を用いて、電池性能を測定したところ、光

電変換効率は  $3.61\%$  であった。

【0069】(実施例 2) 本発明の実施例 2 として、前記第 2 のゾル溶液が、ポリエチレングリコールを  $66.7$  重量%含有する以外は、上記実施例 1 と同様の条件で色素増感型光電池を作製した。この色素増感型光電池の導電体層から導出されたリード線を並列に接続し、この光電池用いて、光電極側からソーラシミュレーター ( $\text{AM}1.5, 96 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を用いて、電池性能を測定したところ、光電変換効率は  $3.49\%$  であった。

【0070】(実施例 3) 本発明の実施例 3 として、前記第 1 の酸化チタン層を形成する際の、スプレー熱分解装置の条件が、スプレー塗出量  $1.0 \text{ ml}/\text{sec}$ 、スプレー時間  $0.5 \text{ sec}$ 、スプレー回数  $100$  回、焼成温度  $200^\circ\text{C}$  であり、前記第 2 の酸化チタン層を形成する際の、スプレー熱分解装置の条件が、スプレー塗出量  $1.0 \text{ ml}/\text{sec}$ 、スプレー時間  $0.5 \text{ sec}$ 、スプレー回数  $400$  回、焼成温度  $470^\circ\text{C}$  である以外は、前記実施例 2 と同様の条件で色素増感型光電池を作製した。

【0071】この色素増感型光電池の導電体層から導出されたリード線を並列に接続し、この光電池用いて、光電極側からソーラシミュレーター ( $\text{AM}1.5, 96 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を用いて、電池性能を測定したところ、光電変換効率は  $3.53\%$  であった。

【0072】(比較例) 比較として、前記第 2 の酸化チタン層を形成するために用いる第 2 のゾル溶液として、ポリエチレングリコールが添加されていない第 1 のゾル溶液を用いた以外は、前記実施例 3 と同様の条件で色素増感型光電池を作製した。

【0073】この色素増感型光電池の導電体層から導出されたリード線を並列に接続し、この光電池用いて、光電極側からソーラシミュレーター ( $\text{AM}1.5, 96 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を用いて、電池性能を測定したところ、光電変換効率は  $3.00\%$  であった。

【0074】上記各実施例および比較例にて作製した色素増感型光電池の評価結果をまとめて、[表 1] に示す。

【0075】

【表 1】



		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例	
原料 出	酸化チタンゾル	STS-21	STS-21	STS-21	STS-21	
	濃度(重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	
	PEG添加量(重量%)	33.3	66.7	66.7	0.0	
スプレー条件	1次焼成	焼成温度(℃)	200	200	200	200
		塗出量(ml/sec)	0.5	0.5	1.0	1.0
		塗出時間(sec)	0.5	0.5	0.5	0.5
		塗出回数(回)	100	100	100	100
	2次焼成	焼成温度(℃)	500	500	470	470
		塗出量(ml/sec)	0.5	0.5	1.0	1.0
		塗出時間(sec)	0.5	0.5	0.5	0.5
		塗出回数(回)	400	400	400	400
	V <sub>oc</sub> (V)		0.73	0.76	0.67	0.71
	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )		9.82	8.61	11.10	8.19
	F F		0.50	0.53	0.47	0.52
	E f f (%)		3.61	3.49	3.53	3.00

【0076】[表1]に示すように、各実施例と、比較例の光電変換効率には明確に差があり、実施例1～3の色素増感型光電池の方が高い光電変換効率を示している。これは、実施例1～3の色素増感型光電池の酸化チタン層が緻密な構造を有する層と、多孔質構造を有する層の2層構造となっているため、実施例1～3の酸化チタン層の方が比表面積が大きく、より多くの増感色素を酸化チタン層の表面に担持していることによるものと考えられる。

【0077】また、実施例1と実施例2を比較すると、第2のゾル溶液のポリエチレングリコール含有量が異なるにも関わらず、光電変換効率にはそれほど差がみられていない。これは、ポリエチレングリコールの添加により、第2の酸化チタン層の比表面積は大きくなるが、その効果はある量で飽和し、それ以上のポリエチレングリコールを添加しても比表面積は大きくならないためであると考えられる。

【0078】また、実施例2と実施例3を比較すると、実施例3のスプレー塗出量は、実施例2の2倍であるので、第1、第2の酸化チタン層の膜厚は、それぞれ2倍になっているが、両者の光電変換効率はそれほど変わらない。これは、多孔質である第2の酸化チタン層の膜厚を大きくすれば、その比表面積は大きくなるが、その効果はある膜厚で飽和し、それ以上の厚さの酸化チタン層を形成しても、比表面積は変わらなくなってしまうためであると考えられる。

#### 【0079】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の色素増感型光電池は、金属酸化物層が、高密度金属酸化物層と、低密度金属酸化物層とからなる2層構造を有しているため、高密度金属酸化物層が緻密な構造を有していることにより、導電体層との密着性、および素子化時

の加工性が良好であり、また、低密度金属酸化物層が大比表面積を有していることにより、より多くの増感色素を吸着させることができる。そのために、本発明の色素増感型光電池は、耐久性と、エネルギー変換効率の両方において、優れた特性を示す。

【0080】加えて、金属酸化物層に、金属酸化物前駆体を含浸して焼結することにより、金属酸化物層を構成する金属酸化物微粒子の結合が強化されているために、素子化時の割れ、金属酸化物微粒子の脱落などを防止することができるので、特に、低密度金属酸化物層において、優れた加工性を有する。

【0081】また、本発明の色素増感型光電池の製造方法によれば、スプレー熱分解装置を用いてゾル溶液を導電体層上に塗布し、同時に基板を加熱して焼成を行なうことで、金属酸化物層の形成を行なうため、ゾル溶液の塗布工程と、焼成工程を簡略化することができる。

【0082】さらに、スプレー熱分解装置を用いて、導電体層、および金属酸化物層の形成までの工程を、スプレー熱分解装置のスプレー液供給部の交換のみで連続して行なうことが可能であるため、本発明の色素増感型光電池のように2層構造の金属酸化物層を有する場合でも、容易に適用することが可能であり、また、工程の移行に要する時間を大幅に短縮することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1(a)は、本発明の色素増感型光電池の部分断面構造を示す図であり、図1(b)は、本発明の色素増感型光電池の金属酸化物層の拡大された部分断面構造を示す図である。

【図2】 図2(a)～(f)は、本発明の色素増感型光電池の製造工程を示す断面構成図である。

【図3】 図3は、本発明の色素増感型光電池の製造に用いるスプレー熱分解装置の一例を示す構成図である。

【図 4】 図 4 は、本発明の実施例 1 の色素増感型光電池の断面 SEM 写真である。

【図 5】 図 5 は、本発明の実施例 1 の色素増感型光電池の第 1 の酸化チタン層の平面 SEM 写真である。

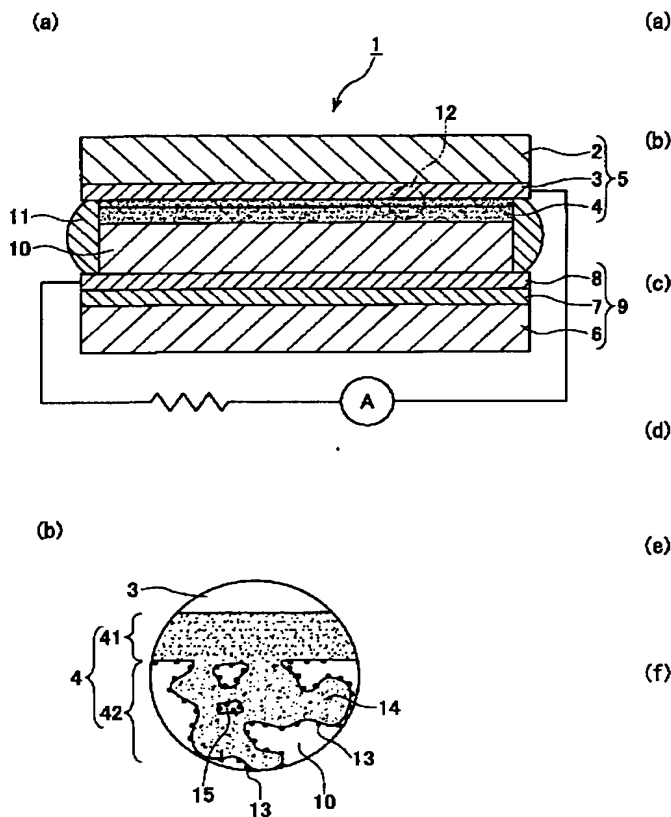
【図 6】 図 6 は、本発明の実施例 1 の色素増感型光電池の第 2 の酸化チタン層の平面 SEM 写真である。

【符号の説明】

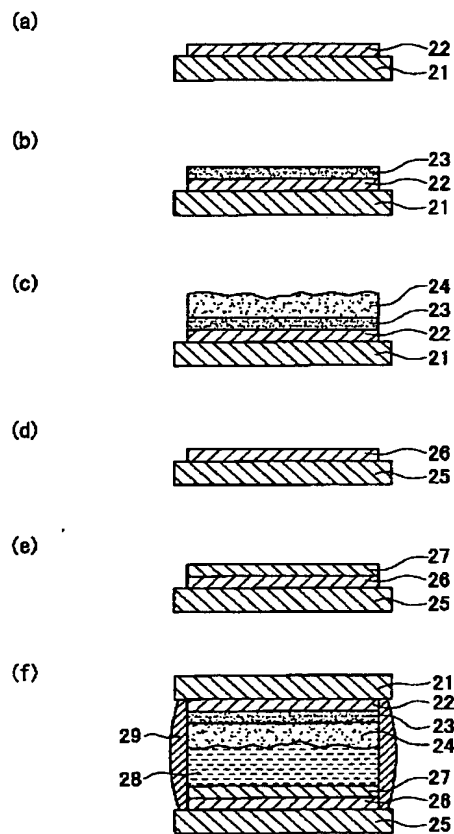
- 1 色素増感型光電池  
2、6 基板  
3、7 導電体層

- 4 金属酸化物層  
5 光電極  
8 反射層  
9 対向電極  
10 電解質溶液  
11 シール材  
13 増感色素  
15 空隙  
30 スプレー熱分解装置

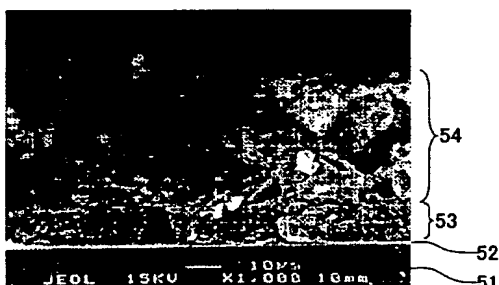
【図 1】



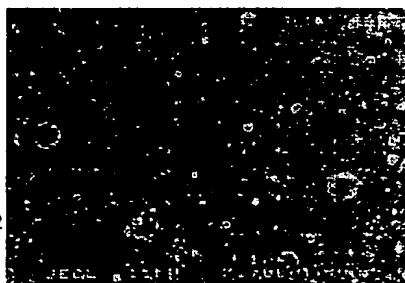
【図 2】



【図 4】



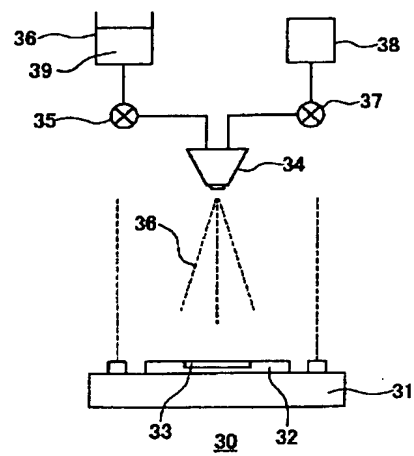
【図 5】



【図 6】



【図 3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA11 AA14 CB13 FA06 FA17  
HA17  
5H032 AA06 AS16 BB02 BB05 BB10  
CC14 CC16 EE01 EE16 EE17  
EE18